Ueber

Amidomercaptanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

mit den Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 1. August 1892

von

Wilhelm Michels

aus Stassfurt.

Opponenten:

Cand. phil. G. Gysae
Dd. phil. P. Blank
Dd. phil. C. Wolff.

Berlin 1892.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0045

Meiner teuren Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung.

Einleitung.

Ueber Mercaptane.

Unter den organischen Schwefelverbindungen nehmen die Mercaptane eine hervorragende Stelle ein. Die Anfangsglieder dieser Körperklasse sind schon länger als ein halbes Jahrhundert bekannt und von den Chemikern der damaligen Zeit eingehend untersucht worden; die charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindungen, ihr sehr durchdringender Geruch, die grosse Reaktionsfähigkeit, sowie ihre nahen Beziehungen zu den Alkoholen riefen das Interesse der Forscher wach und liessen sie der Betrachtung wert erscheinen.

Die Mercaptane sind ihrer Natur nach Alkohole, in welchen der Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel vertauscht ist. Diese Analogie mit den Alkoholen hat schon der Entdecker des ersten Mercaptans, des Aethylmercaptans, richtig beobachtet, wenngleich die alten Formeln unseren heutigen Anschauungen nicht mehr entsprechen. So galt damals der Alkohol für die Verbindung des Radikals C_4H_8 mit zwei Molekülen Wasser; das Aethylmercaptan wurde infolgedessen als $C_4H_8 + 2\,H_2S$, d. h. die Verbindung desselben Restes mit zwei Molekülen Schwefelwasserstoff betrachtet. Die später ausgebildete Typentheorie vereinfachte die Schreibweise der Formeln und liess gleichzeitig den Zusammenhang der Mercaptane mit dem Schwefelwasserstoff in anschaulicher Weise hervortreten. Man betrachtete sie nämlich als Schwefelwasserstoff, in

welchem ein Wasserstoffatom durch organische Reste ersetzt ist. Diese Anschauung lässt leicht die grosse Verwandtschaft erkennen, welche die Mercaptane zu den Schwermetallen besitzen; die Fähigkeit, namentlich mit Quecksilber schwer lösliche, beständige Salze zu bilden, hat der ganzen Körperklasse ihren Namen gegeben.

I. Darstellungsweisen.

A. Mercaptane der Fettreihe.

Der älteste Repräsentant der A'kylsulfhydrate, das Aethylmercaptan C_2H_5SH wurde zuerst im Jahre 1833 von Zeise[1]) dargestellt. Er erhielt es neben dem indifferenten, »Thialöl« (Aethylsulfid) durch Destillation von Schwefelbarium mit »weinschwefelsaurem« Kalk, und verbesserte bald die Ausbeuten, indem er statt des Einfach-Schwefelbariums eine mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigte, concentrierte Auflösung von Schwefelbarium anwandte. Als er zu seinem neuen Körper Quecksilberoxyd hinzubrachte, sah er, wie sich dieses unter heftiger Erhitzung in ein weisses, kristallinisches Salz verwandelte und gab der Verbindung, weil sie sich als ein »corpus mercurio aptum« erwiesen hatte, den Namen Mercaptan.

Zeise's Untersuchungen wurden von Liebig[2]) fortgesetzt, welcher die Darstellungsmethode des Mercaptans wesentlich verbesserte. Er gewann nach seinen Angaben eine reichliche Ausbeute sehr reinen Produktes, als er eine mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigte Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.3, mit dem gleichen

[1]) Zeise, Annal. 11, pag. 2.
[2]) Liebig, Annal. 11, pag. 17.

Volumen einer Auflösung von ätherschwefelsaurem Calcium von demselben Concentrationsgrade vermischt, der Destillation unterwarf. Der Siedepunkt des Aethylmercaptans war von Zeise zu 61—63° angegeben; Liebig fand ihn jedoch bei 31.2° liegend und gab durch eine scharf stimmende Analyse der bei der angegebenen Temperatur destillierten Fraktion die Gewähr für die Richtigkeit seiner Beobachtung. Auch die Reinigung des Mercaptans durch das Quecksilbersalz, welche schon Zeise gefunden hatte, der das Quecksilbermercaptid durch Schwefelwasserstoff zersetzte, wurde von Liebig dadurch verbessert, dass er die Verbindung vorher aus heissem Alkohol umkristallisierte.

Nach Liebig's Verfahren wurde bald darauf das Methylmercaptan CH_3SH von Gregory [1]) gewonnen. Obwohl schon früher von Dumas und Peligot beobachtet, hat es doch Gregory erst näher untersucht und auch den Siedepunkt bestimmt, den er auf 21° angab. Aber ebenso wie für das Aethylmercaptan wurde auch für die Methylverbindung der Siedepunkt anfangs bedeutend zu hoch gefunden: lange Zeit gingen Gregory's Angaben unangefochten durch die chemischen Zeitschriften und die Lehrbücher, bis endlich Klason [2]) (1887) den Irrtum erkannte und den richtigen Siedepunkt 5.8° feststellte.

Nach Maassgabe der von Liebig angewandten Methode zur Darstellung der Mercaptane gewannen Siemens und Wöhler [3]) aus äthylschwefelsaurem Kali und Kaliumhydroselenid das Aethylselenmercaptan

[1]) Gregory, Annal. 15, pag. 239.
[2]) Klason, Ber. XX, pag. 3408.
[3]) Siemens u. Wöhler, Annal. 61, pag. 360.

C_2H_5SeH, welches alle Eigenschaften der analogen Schwefelverbindung zeigte, z. B. auch ein Quecksilberselenmercaptid gab, in reinem Zustande aber nicht erhalten werden konnte.

Eine zweite Bildungsweise der Mercaptane fand Kekulé [1]), welcher Schwefelphosphor auf Alkohole einwirken liess. Carius [2]) beschäftigte sich mit der Untersuchung dieser Methode. Er erhielt, als er die von Kekulé angegebene Reaktion wiederholte, nur sehr kleine Mengen von Mercaptan und fand, dass sich die Bildung von Alkylsulfhydraten erst in zweiter Linie vollzieht, indem durch die Einwirkung des Schwefelphosphors Alkylthiophosphate entstehen, welche bei starkem Erhitzen in Mercaptane und Phosphorsäure zerfallen.

Auch durch Destillation des Phosphorigsäuretriäthylesters mit Schwefel entsteht, wie Zimmermann [3]) beobachtete, Aethylsulfhydrat neben Aethylsulfid; bei dieser Reaktion bindet der Phosphorigsäureester möglicher Weise zunächst ein Atom Schwefel unter Bildung eines Esters $PS(OC_2H_5)_3$ welcher bei der Destillation sofort zerfällt.

Besonders gefördert wurde die Kenntnis des Aethylmercaptans durch die Untersuchungen von P. Klason [4]), welcher eine grosse Anzahl von Metallsalzen darstellte, die Reaktionen und Umsetzungen des Mercaptans verfolgte und auch die günstigsten Bedingungen seiner Bildung erforschte.

---

[1]) Kekulé, Annal. **90**, pag. 311.
[2]) Carius, Annal. **112**, pag. 194.
[3]) Zimmermann, Annal. **175**, pag. 20.
[4]) Klason, Journ. f. pr. Ch. [2] **15**, pag. 139 u. Berichte XX, pag. 3408.

Er zeigte, dass bei der Darstellung des Aethylmercaptans aus ätherschwefelsaurem Salz ein Ueberschuss von Kaliumsulfhydrat notwendig ist: Da nämlich während der Reaktion Schwefelwasserstoff entweicht und Aethylsulfid durch das entstandene Alkalisulfid gebildet wird,

1. $K_2S + C_2H_5SO_4K = C_2H_5SK + K_2SO_4$
2. $C_2H_5SK + C_2H_5SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$,

so ist es zweckmässig, während der Destillation Schwefelwasserstoff einzuleiten, damit die Bildung des Thioäthers verhütet wird. Klason fand ferner, dass die Ausbeute an reinem Produkt sich um so vorteilhafter gestaltet, je niedriger die Temperatur und je kürzer die Zeitdauer der Destillation ist; beide Bedingungen werden am besten durch Anwendung sehr concentrierter Lösungen erreicht.

Regnault[1]) gewann die Mercaptane aus den Halogenalkylen, auf die er Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung einwirken liess. Diese Darstellungsweise liefert, wie Regnault fand, sehr reines Produkt und besitzt vor allem den Vorzug ausgedehnter Anwendbarkeit.

So wurde aus dem Allyljodid von Hofmann und Cahours[2]) das Allylsulfhydrat, C_3H_5SH, als erstes Mercaptan der ungesättigten Reihe gewonnen.

Das Aethylenbromid diente zur Darstellung des Thioäthylenglycols, des einfachsten Repräsentanten der Disulfhydrate:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + \begin{array}{l} KSH \\ \\ KSH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2SH \\ | \\ CH_2SH \end{array} + 2\,KBr.$$

[1]) Regnault, Annal. **34**, pag. 102.
[2]) Hofmann u. Cahours, Annal. **102**, pag. 292.

Das Aethylenmercaptan wurde schon im Jahre 1840 von Löwig und Weidmann[1]) beobachtet, aber erst 1862 von Werner[2]) in reinem Zustande dargestellt.

In analoger Weise erhielt Carius[3]) alle drei Sulfhydrate des Glycerins, indem er Kaliumhydrosulfid auf Mono-, Di- und Trichlorhydrin in alkoholischer Lösung einwirken liess und ebenso diente ihm die Monochloressigsäure[4]) zur Darstellung der Thioglycolsäure $SH\,CH_2\,.\,COOH$, welche Klason[5]) später genauer untersuchte.

Eine von Vogt[6]) gefundene Darstellungsweise der Mercaptane besteht in der Reduktion der Sulfonsäurechloride. Zur Gewinnung des Aethylmercaptans stellte Vogt zuerst durch Oxydation des Schwefelcyanäthyls mit Salpetersäure die Aethylsulfonsäure dar, verwandelte diese durch Einwirkung von Chlorphosphor in das Aethylsulfonsäurechlorid, welches dann mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert wurde.

Auch noch nach einigen anderen Methoden sind Mercaptane hergestellt worden, doch besitzen dieselben mehr theoretisches Interesse als praktische Bedeutung.

Böttinger[7]) gewann Aethylmercaptan aus polymerem Sulfaldehyd $(CH_3CSH)n$, den er durch Erhitzen mit Jodwasserstoff bei 160° zunächst in Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$ überführte und dann durch Wasser und Zinkstaub zu Mercaptan reduzierte.

Wetherill[8]) liess auf den neutralen Aethylester

[1]) Löwig u. Weidmann, Annal. **36**, pag. 322.
[2]) Werner, Zeitschr. f. Chemie **1862**, pag. 424.
[3]) Carius, Annal. **122**, pag. 72.
[4]) Ders., Annal. **124**, pag. 43.
[5]) Klason, Annal. **187**, pag. 113 u. Berichte XIV, pag. 409.
[6]) Vogt, Annal. **119**, pag. 152.
[7]) Böttinger, Berichte XI, pag. 2203.
[8]) Wetherill, Annal. **66**, pag. 122.

der Schwefelsäure Kaliumsulfhydrat einwirken, wodurch sich folgende Reaktion vollzog: $(C_2H_5O)_2SO_2 + 2KSH = 2C_2H_5SH + K_2SO_4$.

Kopp [1]) erhielt Mercaptan, als er in Salpetersäureäthylester, der mit Alkohol und Ammoniak versetzt war, Schwefelwasserstoff einleitete. Die Flüssigkeit erwärmte sich auf etwa 40^0, und es destillirte Mercaptan über.

Das Aethylsulfhydrat bildet sich ferner nach Endemann [2]) neben Aether und Aetherschwefelsäure beim Erhitzen von absolutem Alkohol, der mit schwefliger Säure gesättigt ist.

Schiff [3]) beobachtete das Auftreten von Mercaptan bei der Zerlegung von Essigäther mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid im Rohr bei 100^0 und empfiehlt diese Bildungsweise, wenn es sich um schnelle Darstellung kleiner Mengen der genannten Verbindung handelt.

Mercaptane entstehen ferner bei der Zersetzung vieler Schwefelverbindungen.

So erhielt Hofmann [4]) beim Behandeln von Sulfocyansäuremethylester mit Ammoniak neben Melamin Methylmercaptan.

Die Alkylthiourethane zerfallen beim Erhitzen im Einschlussrohr in Cyanursäure und Mercaptan. Diese Reaktion, welche zuerst von Pinner [5]) beobachtet worden ist, versuchte Obermeyer [6]) zur Darstellung von reinem Methylmercaptan anzuwenden, musste jedoch,

---

[1]) Kopp, Annal. **64**, pag. 320.
[2]) Endemann, Annal. **140**, pag. 326.
[3]) Schiff, Annal. **118**, pag. 90.
[4]) Hofmann, Berichte XVIII, pag. 2758.
[5]) Pinner, Berichte XX, pag. 1083.
[6]) Obermeyer, Berichte XX, pag. 2918.

angesicht der geringen Ausbeute, von einer praktischen Verwertung der Methode Abstand nehmen.

Ferner entsteht Mercaptan bei der Zersetzung der geschwefelten Kohlensäureäther[1]), welche den Alkylrest an Schwefel gebunden enthalten. Behandelt man die Alkylthiosulfate mit Salzsäure, so erhält man ebenfalls Alkylsulfhydrate, indem schweflige Säure entweicht.

Die Darstellung substituierter Mercaptane, von denen in der Fettreihe nur wenige Vertreter bekannt sind, ist im Allgemeinen nach den ausgeführten Methoden unternommen worden. Die Gewinnung amidierter Mercaptane gelingt, wie Gabriel[2]) fand, wenn man Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung auf Phtalimidoalkylhalogenide einwirken lässt und das so erhaltene Phtalimidoalkylmercaptan durch Salzsäure in Phtalsäure und Amidomercaptan zerlegt.

B. Mercaptane der aromatischen Reihe.

Aromatische Mercaptane, welche die Sulfhydrylgruppe in der Seitenkette tragen, werden leicht nach der von Regnault gefundenen Methode aus den entsprechenden Chloriden dargestellt. So gewann Märcker[3]) das Benzylmercaptan $C_6H_5CH_2SH$ durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Benzylchlorid:

$$C_6H_5CH_2Cl + KSH = C_6H_5CH_2SH + KCl$$

Die Darstellung der rein aromatischen Mercaptane, welche die SH-Gruppe direkt an den Benzolkern ge-

[1]) Fleischer u. Hanko, Berichte X, pag. 1294.
Sacc, Annal. **51**, pag. 348.
Debus, Annal. **72**, pag. 18 u. Annal. **75**, pag. 121.

[2]) Gabriel, Berichte XII, pag. 1137 u. Berichte XXVI, pag. 1110.

[3]) Märcker, Annal. **136**, pag. 75.

bunden enthalten, geht wesentlich schwieriger von statten.

Der einfachste Repräsentant, das Thiophenol C_6H_5SH wurde 1861 von Vogt[1]), der es Benzylmercaptan nannte, durch Reduktion des Benzolsulfonsäurechlorides mit Zink und Schwefelsäure gewonnen. Diese Methode, welche hier mit grösserem Vorteil angewendet wird als in der Fettreihe, ist noch von Otto[2]) modifiziert worden, welcher zunächst das Sulfonsäurechlorid durch Behandeln mit Zinkstaub in das sulfinsaure Salz umwandelte und dieses dann mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduzierte.

Kekulé[3]) stellte die aromatischen Mercaptane aus den Phenolen dar, auf welche er Schwefelphosphor einwirken liess. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist Thiophenol, aber die Reaktion ist nicht glatt; es werden gleichzeitig Kohlenwasserstoffe, aromatische Sulfide und Phosphorverbindungen gebildet.

Eine Darstellung, welche sehr glatt verläuft, sich jedoch nur zur Bereitung von Phenylmercaptan in kleinem Maassstabe eignet, hat Stadler[4]) gefunden, welcher benzolsulfonsaures Natron mit Kaliumsulfhydrat im Vacuum destillierte.

Nur in seltenen Fällen lassen sich aromatische Mercaptane durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf Halogensubstitutionsprodukte des Benzols darstellen, nämlich nur dann, wenn im Benzolkern im ganzen drei negative Gruppen vorhanden sind, und das zu ersetzende Halogen sich in Nachbarstellung zu einer

---

[1]) Vogt, Annal. **119**, pag. 142.
[2]) Otto, Berichte X, pag. 939.
[3]) Kekulé, Zeitschr. f. Chemie 1867, pag. 193.
[4]) Stadler, Berichte XVII, pag. 2080.

Nitrogruppe befindet. Beilstein und Kurbatow[1]), welche dieses Resultat durch ihre Untersuchungen feststellten, erhielten z. B. leicht Chlornitrophenylmercaptan (1. 3. 4) aus *p*-Dichlornitrobenzol:

$$C_6H_3NO_2Cl_2 + H_2S = C_6H_3NO_2ClSH + HCl.$$

Bei Anwendung von Aluminiumchlorid kann, wie Friedel und Crafts[2]) gezeigt haben, Phenylsulfhydrat direkt aus Benzol und Schwefel erhalten werden. Dasselbe Mercaptan gewannen die Genannten[3]) auch bei der Einwirkung von Schwefelchlorür und Aluminiumchlorid auf Benzol.

Beide Methoden besitzen aber kaum mehr als theoretisches Interesse, da die Bildung von Thiophenol nur eine untergeordnete ist.

Angeregt durch eine Beobachtung von Peter Griess[4]), welcher bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzolsalze die Bildung eines schwefelhaltigen Oeles bemerkte, und auf den Arbeiten von Graebe und Mann[5]), Stadler[6]), Klason[7]) fussend, arbeitete R. Leuckart[8]) eine allgemein anwendbare Methode aus, welche es gestattet, von den Diazoverbindungen zu den aromatischen Mercaptanen zu gelangen.

Bei den meisten der angeführten Darstellungsmethoden wird die Ausbeute sehr durch die gleichzeitige Bildung von Phenylsulfid beeinträchtigt. Um nun zu

---

[1]) Beilstein u. Kurbatow, Annal. **197**, pag. 75.
[2]) Friedel u. Crafts, Bulletin **31**, pag. 464.
[3]) Dieselben, Annal. Chim. [6] **1**, pag. 530.
[4]) P. Griess, Annal. **137**, pag. 74.
[5]) Graebe u. Mann, Berichte XV, pag. 1683.
[6]) Stadler, Berichte XVII, pag. 2078.
[7]) Klason, Berichte XX, pag. 349.
[8]) Leuckart, Journ. f. pr. Chem. [2] **41**, pag. 179.

vermeiden, dass bei der Entstehung des Phenylmercaptans der Wasserstoff der Sulfhydrylgruppe gleich durch eine zweite Phenylgruppe ersetzt würde, liess Leuckart Schwefelverbindungen auf Diazobenzolsalze einwirken, in welchen der Schwefel an ein positives Atom und an ein negatives (leicht abspaltbares) Radikal gebunden war. Seine Untersuchungen führten ihn zu dem Ergebnis, dass sich hierzu am besten die Xanthogenate eignen. Lässt man z. B. auf Diazobenzolchlorid äthylxanthogensaures Kalium wirken, so entsteht zuerst Aethylxanthogensäurephenyläther, welcher durch Kochen mit Alkalien leicht unter Bildung von Thiophenol verseift wird:

1) $C_6H_5NNCl + KSCSOC_2H_5 = C_6H_5SCSOC_2H_5 + KCl + N_2$

2) $C_6H_5SCSOC_2H_5 + HOH = C_6H_5SH + COS + C_2H_5OH$

Die von Leuckart gefundene Darstellungsmethode ist deshalb von grösserer Bedeutung, weil sie eine allgemeine Anwendbarkeit besitzt, und fast durchgängig gute Ausbeuten ergiebt. Von ihm und seinen Schülern sind so eine grosse Anzahl von substituierten aromatischen Mercaptanen wie auch die Mercaptane des Naphtalins, das α- und β-Naphtylsulfhydrat, dargestellt worden.

II. Eigenschaften und Umsetzungen der Mercaptane.

Die Mercaptane der fetten wie der aromatischen Reihe sind zum grössten Teil Flüssigkeiten, nur die hochmolekularen Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Bemerkenswert ist es, dass ihr Siedepunkt niedriger liegt als der der entsprechenden Alkohole. Im Gegensatz zu diesen sind sie mit Wasser nicht

mischbar. Die Mercaptane zeichnen sich vor allem durch ihren sehr charakteristischen, äusserst unangenehmen und durchdringenden Geruch aus, der namentlich den niedrig siedenden Vertretern in hohem Grade eigen ist. So ist nach E. Fischer und Penzoldt [1]) vom Aethylmercaptan noch der vierhundertsechzigmillionste Teil eines Milligrammes durch unsere Geruchsnerven wahrnehmbar. Es lässt sich daraus eine Vorstellung über die Kleinheit der Moleküle gewinnen.

Die Mercaptane zeigen für sich, sowie in Berührung mit Wasser eine ganz neutrale Reaktion, das Wasserstoffatom der SH-Gruppe besitzt jedoch einen ausgesprochen sauren Charakter, es lässt sich, nicht nur wie das der Alkohole durch Alkalimetall, sondern auch durch Schwermetalle ersetzen, mit denen die Mercaptane in Wasser meist unlösliche Salze bilden. Die charakteristischen Quecksilbersalze, z. B. $(C_2H_5S)_2Hg$, $(C_6H_5S)_2Hg$ sind weiss, die Bleimercaptide gelb gefärbt.

Mit Eisenchlorid geben alle Mercaptane typische Farbenreaktionen. Andreasch [2]) beobachtete bei der Thioglycolsäure, dass durch Eisenchlorid eine rotviolette Färbung hervorgerufen würde, eine Reaktion, welche die Dithioglycolsäure nicht zeigte. Klason [3]) verfolgte diese Beobachtung und wies durch Versuche nach, dass sämmtliche Sulfhydrate und deren lösliche Salze, einschliesslich der Rhodanverbindungen und der unterschwefligsauren Salze, mit Eisenchlorid charakteristische Färbungen geben.

Die Mercaptane oxydieren sich schon beim Stehen an der Luft, namentlich in ammoniakalischer Lösung; es entstehen dann die Disulfide. So wird aus dem

[1]) Fischer u. Penzoldt, Annal. 239, pag. 131.
[2]) Andreasch, Berichte XII, pag. 1390.
[3]) Klason, Berichte XIV, pag. 409.

Phenylmercaptan das Phenyldisulfid nach folgender Gleichung gebildet:

$$\begin{matrix} C_6H_5SH \\ C_6H_5SH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5S \\ | \\ C_6H_5S \end{matrix} + H_2O.$$

Die Disulfide entstehen allgemein aus den Sulfhydraten durch gelinde Oxydationsmittel, durch Sulfurylchlorid, Eisenchlorid, ferner durch Einwirkung von Jod auf die Natriummercaptide.

$$\begin{matrix} C_2H_5SNa \\ C_2H_5SNa \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix} + 2NaJ.$$

Auch durch stundenlanges Kochen der Sulfhydrate mit Schwefel sind sie erhältlich.

Durch Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, alkoholisches Kali lassen sich die Disulfide in Mercaptane zurückverwandeln. Verdünnte Salpetersäure oxydiert sie teilweise zu Disulfoxyden:

$$(C_2H_5)_2S_2 + O_2 = (C_2H_5)_2S_2O_2,$$

concentrierte Salpetersäure unter Spaltung des Moleküls zu Sulfonsäuren. Sulfonsäuren können auch direkt aus den Mercaptanen erhalten werden. So stellten Löwig und Weidmann[1]) die Aethylsulfosäure aus dem Aethylmercaptan durch Oxydation mit concentrierter Salpetersäure dar:

$$C_2H_5SH + 3O = C_2H_5SO_3H,$$

eine Bildungsweise, durch welche der Beweis geliefert war, dass das Schwefelatom der Sulfonsäuren direkt an Kohlenstoff haftet, die Bindung also nicht, wie bei den isomeren, sehr unbeständigen sauren Schwefligsäureestern durch Sauerstoff vermittelt wird.

[1]) Löwig u. Weidmann, Pogg. Annal. 49, pag. 329.

Die Sulfonsäuren sind wieder zu Mercaptanen reduzierbar, wenn man sie zuerst durch Chlorphosphor in die Sulfochloride überführt; es entstehen bei der Reduktion zuerst die Sulfinsäuren. Klason [1]) gelang es, äthylsulfinsaures Natrium direkt aus dem Natriummercaptid darzustellen, indem er dasselbe durch Ueberleiten von trockener, kohlensäurefreier Luft bei 100° oxydierte.

Wird in den Mercaptanen der Wasserstoff der SH-Gruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt, so entstehen die Thioäther oder Sulfide. Diese Körperklasse ist schon sehr lange bekannt und die Zahl der dargestellten Verbindungen ist eine kaum übersehbare. Es sind einerseits fette und aromatische, andrerseits einfache und zusammengesetzte (gemischte) Thioäther theoretisch möglich und auch erhalten worden.

Der zuerst bekannt gewordene Thioäther ist das Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$, welches Zeise bei der Darstellung des Mercaptans erhielt und »Thialöl« nannte.

Die einfachsten, den Aethern der Alkohole entsprechenden Sulfide werden durch Destillation von Halogenalkylen oder alkylschwefelsaurem Salz mit Kaliumsulfid gewonnen:

$$2\,C_2H_5SO_4K + K_2S = C_2H_5SC_2H_5 + K_2SO_4$$
$$2\,C_6H_5CH_2Cl + K_2S = (C_6H_5CH_2)_2S + KCl.$$

Zusammengesetzte Sulfide entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Mercaptide:

$$C_6H_5SNa + CH_3J = C_6H_5SCH_3 + NaJ.$$

Die Sulfide der Thiophenole entstehen nach der von Kekulé angegebenen Reaktion neben Mercaptanen durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenole. Stenhouse [2]) stellte zuerst Phenylsulfid dar durch

[1]) Klason, Journ. für prakt. Chem. [2] **15**, pag. 199.
[2]) Stenhouse, Proc. Roy. Soc. **14**, pag. 351.

trockene Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium. Nach Graebe und Mann [1]) werden die aromatischen Sulfide erhalten durch Behandeln von Diazobenzolsalzen mit Schwefelammon:

$$2\,C_6H_5N_2NO_3 + H_2S = (C_6H_5)_2S + 2\,HNO_3 + 2\,N_2.$$

Die Sulfide bilden eine Reihe von Oxydationsprodukten, in welchen der Schwefel vier- und sechswertig auftritt.

Brom wird bisweilen direkt addiert, und es bildet sich ein Dibromid z. B. $(C_2H_5)_2\overset{IV}{S}Br_2$ aus $(C_2H_5)_2\overset{II}{S}$.

Durch kräftige Oxydationsmittel, wie concentrierte Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Chromsäure werden die Sulfide unter Addition von 2 Atomen Sauerstoff in Sulfone übergeführt:

$$(C_6H_5)_2S + O_2 = (C_6H_5)_2\overset{VI}{S}O_2 \text{ (Sulfobenzid)}.$$

Gelinde Oxydationsmittel greifen nur die aliphatischen Thioäther und diejenigen aromatischen Sulfide an, welche das Schwefelatom nicht direkt am Benzolkern, sondern an Seitenketten gebunden enthalten. Es wird ein Atom Sauerstoff addiert und es bilden sich die Sulfoxyde. Als Oxydationsmittel dient Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.2—1.3

$$(C_2H_5)_2S + O = (C_2H_5)_2SO.$$

Die Sulfoxyde der Thiophenole sind auf andere Weise erhalten worden, z. B. das Diphenylsulfoxyd durch Einleiten von schwefliger Säure in ein erhitztes Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid [2]).

Die Sulfoxyde unterscheiden sich von den Sulfonen wesentlich dadurch, dass sie durch nascierenden Wasser-

[1]) Graebe u. Mann, Berichte XV, pag. 1683.
[2]) Colby u. Longhlin, Berichte, XX, pag. 195.

stoff zu Sulfiden reduziert werden können, während sich die Sulfone gegen Reduktionsmittel sehr beständig verhalten.

Die Sulfide der Fettreihe besitzen die Fähigkeit, sich mit einem Molekül Halogenalkyl zu sogenannten Sulfinen zu vereinigen, Verbindungen welche in vieler Beziehung den organischen Ammonium- und Phosphoniumsalzen ähnlich sind. So verbindet sich Methylsulfid schon in der Kälte mit Jodmethyl zu Trimethylsulfinjodid.

$$(CH_3)_3 \equiv S - J.$$

Durch feuchtes Silberoxyd tritt die Hydroxylgruppe an die Stelle des Halogenatoms, und es entstehen starke Basen, welche dem Kalihydrat vergleichbar sind, z. B. auch mit Platinchlorid Doppelsalze bilden.

Dieses interessante Verhalten wurde von Oefele[1]) zuerst beobachtet dann von Cahours[2]) und von Klinger, resp. Klinger und Maassen[3]) eingehend untersucht.

Wie Baumann[4]) fand, reagieren Mercaptane (2 Mol.) mit Aldehyden und Ketonen (1 Mol.) namentlich, wenn in das Gemisch trockenes Salzsäuregas eingeleitet wird.

Die auf diesem Wege erhältlichen Verbindungen der Aldehyde werden Mercaptale, diejenigen der Ketone Mercaptole genannt:

$$C_6H_5CHO + 2C_2H_5SH = C_6H_5CH(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

Aethylmercaptal d. Benzaldehyds.

$$CH_3COCH_3 + 2C_2H_5SH = (C_2H_5)_2S(CH_3)_2$$

Aethylmercaptal d. Acetons.

[1]) Oefele, Annalen **132**, pag. 82.

[2]) Cahours, Annalen **135**, pag. 355.

[3]) Klinger, Berichte X, pag. 1880 und Berichte XV, pag. 881. Klinger und Maassen, Lieb. Ann. **243**, pag. 193; **252**, pag. 241.

[4]) Baumann, Berichte XVIII, pag. 883 u. Ber. XIX, pag. 2803.

Die Vereinigung mit den aromatischen Ketonen geht im Allgemeinen schwieriger vor sich und muss durch Erwärmen und Anwendung wasserentziehender Mittel unterstützt werden.

Die genannten Condensationsprodukte der Mercaptane lassen sich durch oxydierende Mittel in Disulfone überführen. Diese Körper sind theilweise isomer mit den sich vom Dithioglycol ableitenden Disulfonen, z. B. ist das Aethylidendiphenylsulfon $CH_3CH(SO_2C_6H_5)_2$, welches aus dem Phenylmercaptal des Acetaldehyds $CH_3CH(SC_6H_5)_2$ durch Oxydation gewonnen wird, isomer mit dem Aethyldiphenylsulfon $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$ welches sich vom Aethyldiphenyldisulfid: $\begin{matrix} CH_2-SC_6H_5 \\ | \\ CH_2-SC_6H_5 \end{matrix}$ ableitet.

Beide Körper unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen concentrierte Kalilauge. So erweist sich das Aethylidensulfon gegen Alkali ganz beständig, während das symmetrische Disulfon nach Otto [1]) in Benzolsulfinsäure und den Aethoxylester desselben zerlegt wird.

In den durch Oxydation der Mercaptale gebildeten Disulfonen der Formeln

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!>\!C(SO_2R)_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C(SO_2R)_2$$

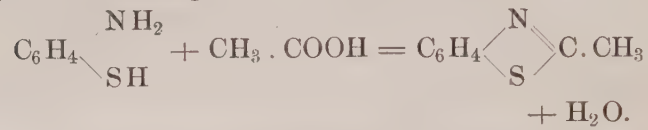
ist der Wasserstoff des die Sulfongruppen tragenden C-Atomes sehr beweglich und lässt sich durch Halogen sowie durch Alkalimetall (dieses dann wieder durch Alkylgruppen) ersetzen. Das Acetondiäthylsulfon und einige seiner Homologen sind ihrer schlafbringenden Wirkung wegen in den Arzneischatz aufgenommen worden und als »Sulfonale« allgemein bekannt.

Eine Erwähnung verdienen noch die Reaktionen

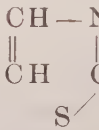
[1]) Otto, Journ. f. pr. Chemie [2] 36, pag. 433.

der substituierten Mercaptane, von denen sich namentlich die Amidosubstitutionsprodukte durch interessante Umsetzungen auszeichnen.

Wie Hofmann[1]) fand, reagieren die Orthoamidothiophenole, analog den *o*-Amidophenolen, mit organischen Säuren unter Austritt von Wasser im Sinne folgender Gleichung:



Diese Anhydroverbindungen besitzen basische Eigenschaften und sind sehr beständig. Beim Schmelzen mit Alkali werden sie wieder in Amidomercaptan und Säure gespalten. Sie leiten sich ab vom Thiazol



dessen Homologen von Hantzsch[2]) und seinen Schülern aus Thiamiden und α-halogenisierten Aldehyden oder Ketonen erhalten worden sind. Das freie Thiazol entsteht aus dem Amidothiazol durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff.

Die Dihydroverbindungen der Thiazole, die Thiazoline, welche Gabriel[3]) zuerst dargestellt hat, sind zwar noch nicht direkt aus Mercaptanen erhalten worden, erweisen sich aber als Abkömmlinge derselben, indem sie bei der Spaltung mit Salzsäure in Amidomercaptan und Säure zerfallen.

[1]) A. W. v. Hofmann, Berichte XIII, pag. 21.

[2]) A. Hantzsch, Ann. **249**, pag. 1 u. ff. Ann. **250**, pag. 257 ff; Berichte XX, 3118.

[3]) S. Gabriel, Berichte 22, pag. 1144 und später.

Experimenteller Teil.

I. Selenhaltige Derivate des Aethylamins.

Eine vor nicht langer Zeit erschienene Arbeit von V. Coblentz [1]) hat die Darstellung selenhaltiger Aminderivate aus dem Bromäthylphtalimid zum Gegenstande. Es lag mir nun ob, die von ihm unternommenen Forschungen weiterzuführen, um zu neuen Selenderivaten des Aethylamins zu gelangen. Das Ausgangsmaterial bildete das Bromäthylphtalimid

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NCH_2 . CH_2Br$$

aus dem, nach den Angaben meines Vorgängers durch Einwirkung von Selencyankalium das Selencyanäthylphtalimid dargestellt wurde. Dasselbe wird durch Kochen mit Kalilauge und Ansäuern der Lösung in die Diäthyldiselenidphtalaminsäure verwandelt, aus der durch Abspaltung der Phtalsäure mit concentrierter Salzsäure das salzsaure Salz des Diäthylamidodiselenids

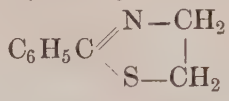
$$HCl . NH_2 . CH_2 . CH_2 . Se$$
$$HCl . NH_2 . CH_2 . CH_2 . Se$$

hervorgeht.

---

[1]) V. Coblentz, Inaugural-Dissert., Berlin 1891.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibenzamidodiäthyldisulfid erhielten S. Gabriel und V. Coblentz[1]) das μ-Phenylthiazolin:



Der Gedanke lag nahe, dieselbe Reaktion auf das Dibenzamidodiäthyldiselenid zu übertragen, um zu einer dem μ-Phenylthiazolin entsprechenden Selenbase zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde zuerst die Benzoylverbindung des Diselenides dargestellt.

1. Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Diäthylamidodiselenid.

10 g des salzsauren Salzes werden in einem geräumigen Kolben mit etwa 150 ccm verdünnter Natronlauge versetzt und 2 Moleküle (9 g) Benzoylchlorid hinzugefügt. Die anfangs entstehende Emulsion ballt sich nach tüchtigem Durchschütteln zu kleinen gelben Klümpchen zusammen. Man versetzt von Neuem mit Natronlauge, schüttelt nochmals durch, filtriert und wäscht gut mit Wasser nach. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man derbe, gelbe Nadeln, welche bei 144—146° schmelzen. Wie die Analysen zeigen, hat sich das erwartete

Dibenzamidodiäthyldiselenid

$C_6H_5CONH.CH_2.CH_2.Se$

$C_6H_5CONH.CH_2.CH_2.Se$

gebildet.

I. 0.2579 g Substanz gaben 0.4128 g CO_2 und 0.1011 g H_2O.

II. 0.2455 g Substanz gaben 14.1 ccm N bei 24° und 760 mm Bar.

[1]) S. Gabriel und V. Coblentz, Berichte XXIV, pag. 1122.

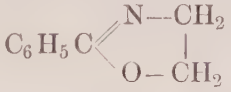
	Berechnet für $C_9H_{20}O_2N_2Se_2$	Gefunden I.	II.	
C	47.58	47.32	—	pCt.
H	4.41	4.61	—	»
N	6.16	—	6.48	»

2. Dibenzamidodiäthyldiselenid und Phosphorpentachlorid.

Gemäss der von Gabriel und Coblentz angegebenen Vorschrift wurde ein Gemisch von Dibenzamidodiäthyldiselenid und Phosphorpentachlorid, im Molekularverhältnis von 1 : 2 im Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse verflüssigte sich unter Aufschäumen und dabei fand reichliche Selenenabscheidung statt. Es erwies sich nun bald aus der Behandlung des Reaktionsgemisches, dass das erwartete salzsaure Salz des μ-Phenylselenazolins sich nicht gebildet hatte. Statt dessen war das Chlorhydrat einer, dem erwarteten Körper entsprechenden, an Stelle des Selens Sauerstoff enthaltenden Base entstanden.

Das mit Chloroform aufgenommene und vom ausgeschiedenen Selen abfiltrirte Produkt hinterliess nämlich beim Verdunsten des Lösungsmittels Kristalle, die sich als das salzsaure Salz einer Base erwiesen. Sie lösten sich ausserordentlich leicht in Wasser und gaben mit Natronlauge ein Oel, das mit Wasserdampf destillierbar war. Schon der äusserst charakteristische Geruch kennzeichnete die Base als

μ-Phenyloxazolin,



Es wurde das in schönen Nadeln krystallisierende Pikrat dargestellt, welches den gleichen Schmelzpunkt

(177°) zeigte, wie das pikrinsaure Salz der von S. Gabriel[1]) aus Bromäthylbenzamid erhaltenen Base. Auch das Chloroplatinat (Schmelzpunkt 179—180°) bestätigte die Annahme, dass sich hier das Phenyloxazolin gebildet habe und gab bei der Analyse die auf den vermuteten Körper stimmenden Zahlen:

Ber. für $(C_9H_{10}NOCl_2)PtCl_4$		Gefunden
Pt	27.65	27.54 pCt.

Da der vorige Versuch ein Resultat in der gewünschten Richtung nicht ergeben hatte, so musste nun geprüft werden, ob vielleicht der andere Weg zum Ziele führe, ob nämlich die von S. Gabriel und Ph. Heymann[2]) gefundene Darstellungsweise der Thiazoline, welche darauf beruht, Alkylenbromide mit Thiamiden in der Siedehitze reagieren zu lassen, in entsprechend veränderter Form zur Gewinnung der Selenazoline dienen könne. Hierzu wurde Selenbenzamid dargestellt, das nach der von v. Dechend[3]) angegebenen Methode durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf ein Gemisch von Benzonitril und alkoholischem Ammoniak entsteht, und dieses mit einem geringen Ueberschuss der berechneten Menge an Aethylenbromid erhitzt. Allein auch diese Methode führte nicht zu dem gewünschten Ziele, indem alles Selen abgeschieden wurde, und, als man die Masse mit Wasser aufnahm, der Geruch nach Benzaldehyd sich bemerkbar machte.

Bei dem zuerst angeführten Versuch der Darstellung des Phenylselenazolins hatte sich statt des erwarteten Produktes das sauerstoffhaltige Analogon gebildet. Es ward nun der Gedanke rege, ob man vielleicht auf dem Umwege der Selenverbindung zu dem α-Methyloxazolin

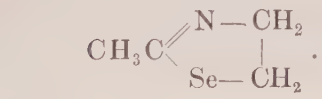
[1]) Berichte XXIII, pag. 2493.
[2]) S. Gabriel und Ph Heymann, Berichte XXIII, pag. 158.
[3]) v. Dechend, Berichte VII, pag. 1273.

gelangen könnte. Von diesem Körper ist bisher nur das pikrinsaure Salz[1]) näher untersucht worden, da die Darstellung aus dem Bromäthylaminbromhydrat nur sehr geringe Ausbeuten ergiebt.

Zu diesem Versuche wurden 1.6 g salzsaures Diamidoäthyldiselenid mit 0.82 g Natriumacetat und 3.28 g Essigsäureanhydrid etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt, dann das Produkt zur Entfernung überschüssigen Essigsäureanhydrids in offener Schale weitererwärmt. Hierauf gab man 3.2 g Phosphorpentachlorid hinzu und setzte das Erwärmen auf dem Wasserbade unter Umrühren noch eine Viertelstunde fort. Die Masse wurde schwarz und harzig; es fand also auch hier Selenabscheidung statt. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Wasser versetzt, durch Natronlauge alkalisch gemacht und mit Dampf abgeblasen. Mit den ersten Wassertropfen ging ein in Wasser leicht lösliches Oel über, das durch festes Aetzkali abgeschieden und mit Aether aufgenommen wurde.

Das ätherische Extrakt hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein leicht flüchtiges Oel von sehr charakteristischem Geruch. Es erwies sich als Base und brannte, am Platinspatel in die Flamme gebracht, mit der bekannten blauen Selenflamme. Das mit Pikrinsäure dargestellte, schön kristallisierende Salz, vom Schmelzpunkt 158—159° zeigte bei der Analyse, dass hier wirklich das Pikrat des

μ-Methylselenazolins,



$$CH_3C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup N-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown Se-CH_2 \end{matrix} . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$$

vorlag.

---

[1]) S. Gabriel, Berichte XX, pag. 2220.

I. 0.2431 g Substanz gaben 0.2902 g CO_2 und 0.0661 g H_2O.

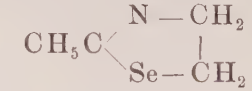
II. 0.1805 g Substanz gaben 24.7 ccm N bei 23° und 752.3 mm Bar.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4SeO_7$	Gefunden I.	II.	
C	31.83	32.55	—	pCt.
H	2.65	3.02	—	»
N	14.85	—	15.35	»

(Die etwas zu hohen Kohlenstoffzahlen rühren vielleicht von einer geringen Verunreinigung mit μ-Methyloxazolin her; das μ-Methyloxazolinpikrat würde 38.22 pCt. C verlangen.)

Bei einer abermaligen Darstellung des Methylselenazolins wurde die freie Base näher untersucht. Das mit Wasserdampf abgeblasene, durch festes Kali abgeschiedene, wohl getrocknete Oel wurde im Fraktionierkölbchen der Destillation unterworfen. Zwischen 160 und 162° ging bei 752.2 mm Barometerstand die wasserhelle, stark lichtbrechende Base über, die einen charakteristischen, an Pyridin erinnernden Geruch besass. Das specifische Gewicht war grösser als 1.5. Der Brechungsexponent wurde mit Hülfe des Abbe'schen Refraktometers für $n_a = 1.556$ bei 20° gefunden.

Das μ-Methylselenazolin,



lieferte bei der Analyse folgende Werte:

I. 0.2284 g Substanz gaben 0.2773 g CO_2 und 0.1011 g H_2O.

II. 0.1879 g Substanz gaben bei 28° u. 756.5 mm Druck 16.7 ccm N.

	Berechnet für C_4H_7NSe	Gefunden I.	II.
C	32.43	33.11	— pCt.
H	4.73	4.92	— »
N	9.46	—	9.78 »

Auf eine Selenbestimmung musste angesichts der sehr unzureichenden analytischen Methoden für organische Selenverbindungen, die an einem Präparat bekannter Zusammensetzung geprüft wurden, verzichtet werden.

Es hätte nahe gelegen, weiter in das Gebiet dieser Verbindungen einzudringen, aber die mangelhaften Ausbeuten, die vergeblichen Versuche zur Gewinnung eines phenylierten Selenazolins, und die Erwägung, dass die Darstellung höher substituierter Selenbasen der Fettreihe wesentlich Neues nicht liefern würde, bewogen mich, dieses Gebiet einstweilen zu verlassen, und mich dem Studium schwefelhaltiger Aminderivate zuzuwenden.

II. Schwefelhaltige Abkömmlinge des Aethylamins.

Im Folgenden soll über einige complexe organische Sulfide der allgemeinen Formeln

$$R-S-R' \text{ und } \begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!>\!R''$$

berichtet werden, in welchem R die einwertige Gruppe $\left(C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!N\,C_2\,H_4\right)$ »Phtalimidoäthyl« vorstellt und R' resp. R'' den ein- resp. zweiwertigen Rest eines fetten oder aromatischen Kohlenwasserstoffs bedeutet.

Als Ausgangsmaterial diente das Phtalimidoäthylmercaptan, das nach der von S. Gabriel [1]) angegebenen Vorschrift dargestellt wurde. 100 g Bromäthylphtalimid

[1]) S. Gabriel, Berichte XXIV, pag. 1111.

gaben nach der etwas umständlichen, aber zur Erhaltung reinen Produktes unumgänglichen Reinigung durch das Bleisalz etwa 40 g Mercaptan.

Der Wasserstoff der Mercaptane RSH lässt sich bekanntlich durch Metalle ersetzen und es entstehen dann Mercaptide; unter diesen verdienen die Natriumverbindungen besonderes Interesse, da sie, den Natriumalkoholaten entsprechend, mit Halogenalkylen unter Bildung von Thioäthern reagieren. Die gleichen Eigenschaften zeigt das Phtalimidomercaptan; lässt man auf sein Natriumsalz Halogenide einwirken, so bilden sich gemischte Sulfide, aus welchen nach Abspaltung der Phtalsäure die Amidoverbindungen hervorgehen.

1. Einwirkung von Benzylchlorid auf Phtalimidoäthylmercaptan.

10 g Mercaptan wurden im Kölbchen in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und 23 ccm (1 Mol.) einer frisch bereiteten, 50 procentigen Natriumäthylatlösung allmählich hinzugegeben. Die anfangs farblose Lösung färbte sich durch die Bildung der entsprechenden Natriumverbindung des Mercaptans intensiv gelb. Nun wurden langsam, und zwar anfangs unter Kühlung 6.12 g Benzylchlorid hinzugesetzt. Der Inhalt des Kölbchens erwärmte sich freiwillig und unter Abscheidung von Chlornatrium trat allmählich Entfärbung ein, bis zuletzt das Ganze zu einem Kristallbrei erstarrte. Die Masse wurde darauf mit Wasser versetzt und nach dem Absaugen und Auswaschen aus Methylalkohol umkristallisiert, aus welchem weisse Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 76—78° anschossen. Die Analyse stimmte auf das erwartete

Phtalimidoäthylbenzylsulfid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

I. 0.1833 g Substanz gaben 0.4596 g CO_2 und 0.0882 g H_2O.

II. 0.1830 g Substanz gaben bei 763 mm Druck und 22.5° 7.3 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$	Gefunden I.	II.	
C	68.69	68.38	—	pCt.
H	5.05	5.35	—	»
N	4.71	—	4.55	»

2. Spaltung des Diphtalimidoäthylbenzylsulfids.

Die Phtalimidoverbindungen lassen sich leicht in Phtalsäure und primäre Amine spalten. In den meisten Fällen führen zwei Wege zum Ziel; man verwandelt entweder das Phtalimidoderivat durch Kochen mit wässriger Kalilauge in die entsprechende Phtalaminsäure und spaltet durch Erhitzen mit Salzsäure aus dieser Verbindung die Phtalsäure ab, oder man zerlegt die Phtalimidoverbindung direkt mit concentrierter Salzsäure im Einschlussrohr. Da die zuletzt erwähnte Methode meist höhere Temperaturen erfordert, welche auf die complexen Sulfide von ungünstigem Einfluss sind, so wurde hier der erst beschriebene Weg eingeschlagen.

4 g Phtalimidoäthylbenzylsulfid kochte man im Kölbchen mit 10 procentiger Kalilauge, bis klare Lösung erfolgt war. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und verdünnte Salzsäure hinzugefügt, solange eine Trübung entstand. Es schied sich eine harzige Masse ab, die beim Durchrühren bald fest wurde,

aber nur schwierig aus absolutem Alkohol kristallisiert werden konnte. Das Produkt ist

Aethylbenzylsulfidphtalaminsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CONH\end{matrix}.C_2H_4.S.CH_2.C_6H_5.$$

Das Silbersalz der Säure, eine weisse amorphe Fällung, ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{17}H_{16}NSO_3Ag$		Gefunden
Ag	25.59	25.24 pCt.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden nun 6 g der Phtalaminsäure mit etwa 60 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 im Kölbchen am Steigrohr erhitzt. Im Verlauf von 3 — 4 Stunden hatte sich die Substanz bis auf einen geringen Rückstand gelöst. Die Lösung schied beim Erkalten reichlich Phtalsäure ab; sie wurde abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig kaltem Wasser aufgenommen und nochmals filtriert, um Spuren gelöster Phtalsäure zu entfernen. Nach abermaligem Abdampfen des Filtrates hinterblieb ein gelbbraun gefärbter Syrup (3.5 g), der nach kurzer Zeit zu einer Kristallmasse erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden Kristalle erhalten, welche sich als

salzsaures Amidoäthylbenzylsulfid,

$$HCl.NH_2C_2H_4.S.CH_2.C_6H_5$$

erwiesen.

0.3430 g Substanz gaben bei der Analyse 0.2412 g AgCl.

Ber. für $C_9H_{14}NSCl$		Gefunden
Cl	17.44	17.39 pCt.

Mit concentriertem Alkali lässt sich aus dem salzsauren Salz die Base frei machen, welche mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit festem Aetz-

kali und Verjagen des Aethers der Destillation unterworfen wurde. Bei 270 — 272° ging unter 754.5 mm Druck ein farbloses Oel über, welches einen unangenehmen Geruch besass. Es zeigte aber nur geringe Beständigkeit, denn schon nach kurzer Zeit hatte sich die Flüssigkeit im Fläschchen gelb gefärbt und beim Oeffnen des Stöpsels war deutlich Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Infolgedessen musste von einer Analyse der freien Base Abstand genommen werden. Das Amidoäthylbenzylsulfid löst sich in Wasser, besitzt einen beissenden Geschmack und zieht an der Luft rasch Kohlensäure an. Das Pikrat der Base entsteht, wenn man das salzsaure Salz mit 1-procentiger Pikrinsäurelösung versetzt. Es schmilzt bei 125 — 127° und hat die Zusammensetzung:

$$C_7H_7 . S . C_2H_4NH_2,\ C_6H_2(OH)(NO_2)_3.$$

0.2123 g Substanz gaben bei 23° und 765 mm Druck 26.7 ccm N.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_4SO_7$		Gefunden
N	14.14	14.17 pCt.

Mit Platinchlorid entsteht das Chloroplatinat der Base, ein blassgelbes Kristallpulver.

Ber. für $(C_9H_{14}SNCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.11	26.39 pCt.

3. Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Amidoäthylbenzylsulfid.

Löst man salzsaures Amidoäthylbenzylsulfid in einer reichlichen Menge verdünnter Natronlauge und versetzt mit 1 Molekül Benzoylchlorid, so bilden sich beim kräftigen Durchschütteln Oelklümpchen, die rasch kristallinisch erstarren und, nach dem Absaugen und Aus-

waschen, aus Methylalkohol umkristallisiert, schöne weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 78—80° geben.

Die entstandene Benzoylverbindung hat die Zusammensetzung:

$$C_6H_5CONH.C_2H_4S.C_7H_7.$$

0.3118 g Substanz gaben 0.8018 g CO_2 und 0.1831 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{17}NSO$	Gefunden
C	70.85	70.91 pCt.
H	6.27	6.52 »

Es wurde nun versucht, ob das Benzamidoäthylbenzylsulfid ähnlich dem Dibenzamidodiäthyldisulfid mit Phosphorpentachlorid unter Ringschliessung reagieren würde, nach Analogie der von Gabriel und Coblentz gefundenen Darstellungsweise der Thiazoline. Im vorliegenden Falle konnte eventuell die Reaktion, wobei in erster Linie die Bildung des Imidchlorides stattfindet, wie folgt verlaufen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONH.C_2H_4 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5.CH_2.S \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} C_6H_5.C=N\diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\quad C_2H_4 \\ C_6H_5.CH-S\diagup \end{array} + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Zu diesem Versuche wurden 1 g des Benzamidokörpers mit 1.5 g Phosphorpentachlorid gut gemischt und auf dem Wasserbade im Kölbchen erwärmt.

Die Masse reagierte in der That unter Aufschäumen; als aber der Inhalt des Kölbchens mit Wasser versetzt wurde, konnte beim Abblasen mit Dampf in der Vorlage Benzylchlorid nachgewiesen werden, und als nunmehr der Kolbeninhalt alkalisch gemacht wurde, ging mit Wasserdampf ein Oel über, das sich schon durch seinen Geruch als μ-Phenylthiazolin kennzeichnete. Der Schmelzpunkt des aus dem salzsauren Salz der Base

dargestellten Pikrates (172°) stimmte genau mit dem des α-Phenylthiazolinpikrates überein. Es war also durch die Wirkung des Phosphorpentachlorids die Benzylgruppe abgespalten worden:

$$C_6H_5CH_2\underset{Cl}{}- \quad -SC_2H_4NHCOC_6H_5$$

und der Rest hatte sich, wie das Dibenzamidoäthyldisulfid, von dem immer nur die eine Hälfte

$$C_6H_5CONH$$
$$|$$
$$-SC_2H_4$$

reagiert [1]), zum Ring $C_6H_5C\begin{matrix}N\\ \diagup\quad\diagdown\\ S\end{matrix}C_2H_4$ geschlossen.

4. Oxydation des Phtalimidoäthylbenzylsulfides.

Das Phtalimidoäthylbenzylsulfid gleicht in seinem Verhalten den übrigen organischen Sulfiden: Oxydationsmittel bewirken Anlagerung von Sauerstoff an das Schwefelatom und führen zu Produkten, die den Sulfoxyden und Sulfonen entsprechen.

a) Einwirkung von Bromwasser.

Setzt man zu einer Lösung von Phtalimidoäthylbenzylsulfid in einer reichlichen Menge Alkohol (z. B. 2 g in 30 ccm) unter gelindem Erwärmen und Umschütteln Bromwasser, so tritt Entfärbung ein, bis alles Sulfid zum Sulfoxyd oxydiert ist. Sowie die gelbliche Farbe beim schwachen Erwärmen bestehen bleibt, lässt man erkalten, worauf das Sulfoxyd in glänzend weissen

[1]) V. Coblentz und S. Gabriel, Berichte XXIV, pag. 1124.

Tafeln auskristallisiert, die bei 143—145° schmelzen. Die Analyse ergab die für das

Phtalimidoäthylbenzylsulfoxyd,
$C_8H_4O_2:NC_2H_4.SO.CH_2.C_6H_5$,

erforderlichen Werte:

I. 0.2760 g Substanz gaben 0.6595 g CO_2 und 0.1240 g H_2O.

II. 0.2266 g Substanz gaben bei 17° und 765 mm Druck 8.7 ccm N.

III. 0.1846 g Substanz gaben 0.1434 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NSO_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.18	65.16	—	—	pCt.
H	4.79	4.99	—	—	»
N	4.47	—	4.50	—	»
S	10.22	—	—	10.68	»

b) Einwirkung von Chromsäure.

Wendet man Chromsäure als Oxydationsmittel an, so bleibt die Oxydation nicht beim Sulfoxyd stehen, sondern geht gleich bis zum Sulfon weiter, wie S. Gabriel[1]) beim Diphtalimidoäthylsulfid gezeigt hat. Zur Darstellung des Sulfons wurden 3 Moleküle des Phtalimidoäthylbenzylsulfids in 80procentiger Essigsäure gelöst, und eine Lösung von 4 Molekülen Chromsäure in verdünnter Essigsäure allmählich hinzugegeben und erwärmt, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Giesst man das Ganze nach dem Erkalten in Wasser, so wird das Sulfon als weisses Pulver ausgefällt, das aus Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Blättchen vom Schmelzpunkt 137—139°

[1]) S. Gabriel, Berichte XXIV, pag. 3102.

kristallisiert. Obwohl die Procentzahlen für Kohlenstoff bei der Analyse etwas zu hoch gefunden wurden, so ist das hier gebildete Oxydationsprodukt doch zweifellos als

Phtalimidoäthylbenzylsulfon

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

aufzufassen.

I. 0.1752 g Substanz gaben 0.4011 g CO_2 und 0.0732 g H_2O.

II. 0.1713 g Substanz gaben 0.3935 g CO_2 und 0.0724 g H_2O.

III. 0.1922 g Substanz gaben bei 24.5° und 753.3 mm Druck 7.7 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NSO_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	62.01	62.90	62.64	—	pCt.
H	4.56	4.64	4.70	—	»
N	4.26	—	—	4.47	»

Stellt man aus dem Phtalimidobenzylsulfon durch Digestion mit 10procentiger Kalilauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure die entsprechende Phtalaminsäure, eine weisse harzige Masse, her, und versucht es, aus ihr durch Erhitzen mit Salzsäure die Phtalsäure abzuspalten, so macht sich bald der Geruch nach Benzylchlorid bemerkbar. Auch als das Sulfon selber, zur Abspaltung der Phtalsäure, mit Salzsäure im Rohr eingeschlossen und auf 160° erhitzt wurde, erfolgte Sprengung des Moleküls, indem die Benzylgruppe als Benzylchlorid abgespalten wurde. Ein Amidoäthylbenzylsulfon konnte infolgedessen nicht erhalten werden. Wie es scheint, sind die gemischten, die Phtalimidogruppe tragenden Oxydationsprodukte der Sulfide einer

Zerlegung überhaupt nicht fähig, ohne dass teilweise oder völlige Zersetzung eintritt. Eine complicierte Zersetzung ist auch von Gabriel[1]) bereits bei der Spaltung des Phtalimidoäthylsulfoxydes beobachtet worden.

Versuche, aus dem Phtalimidoäthylbenzylsulfid mit Jodmethyl ein Additionsprodukt darzustellen, waren nicht von Erfolg begleitet. Es entstand zwar ein in prachtvollen Nadeln kristallisierender Körper, der in Alkohol äusserst schwer löslich war, doch erwies er sich durch seinen inconstanten Schmelzpunkt, sowie durch zahlreiche Analysen als ein Produkt wechselnder Zusammensetzung.

Wie Baumann[1]) gezeigt hat, verbinden sich Mercaptane mit Aldehyden unter Wasseraustritt, wenn man in das Gemisch der Flüssigkeiten trocknes Salzsäuregas einleitet. Es bilden sich geschwefelte Acetale der Formel $RCH\begin{matrix}SR'\\SR'\end{matrix}$, welche die Bezeichnung »Mercaptale« erhalten haben. Es galt nun zu versuchen, ob das Phtalimidoäthylmercaptan, welches sich als Derivat des Aethylmercaptans diesem durchaus ähnlich verhält, aber als fester Körper eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzt, auch mit Aldehyden unter Bildung von Mercaptalen zusammentreten würde. Der Versuch zeigte, dass eine Condensation in der That stattfindet.

5. Einwirkung von Benzaldehyd auf Phtalimidoäthylmercaptan.

Bringt man Phtalimidoäthylmercaptan mit einem Ueberschuss von Benzaldehyd, in welchem es sich

[1]) S. Gabriel, Berichte XXIV, pag. 3100.
[2]) Baumann, Berichte XVIII, pag. 883.

leicht löst, zusammen, so findet schon beim Erhitzen über hundert Grad Wassseraustritt statt. Leichter geht die Wasserabspaltung vor sich, wenn man, wie in der oben citierten Arbeit angegeben, in das Gemisch unter Erwärmen Salzsäuregas einleitet. Gegen das Ende der Reaktion beginnt die Verbindung schon in der Wärme am Gaszuleitungsrohr und an den Wänden des Gefässes auszukristallisieren. Man lässt erkalten, worauf das Ganze zu einem Kristallbrei erstarrt, der mit Alkohol versetzt, abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mit Alkohol nachgewaschen wird. Das entstandene Produkt ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig, aus dem es in kleinen verwachsenen Säulchen vom Schmelzpunkt 155—156° anschiesst. Der Körper ist das

Phtalimidoäthylmercaptal des Benzaldehyds

$$\begin{matrix} C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 S \\ C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 S \end{matrix} > CH . C_6H_5.$$

I. 0.2482 g Substanz gaben 0.5842 g CO_2 und 0.1047 g H_2O.

II. 0.2642 g Substanz gaben bei 25° und 768 mm Druck 13.1 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_4S_2$	Gefunden I.	II.	
C	64.54	64.19	—	pCt.
H	4.38	4.69	—	»
N	5.58	—	5.63	»

Es war zu erwarten, dass man durch Oxydationsmittel zu Disulfoxyden und Disulfonen gelangen würde, aber die unternommenen Versuche führten nicht zum Ziele. Bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf erwärmte Lösungen des Phtalimidomercaptals tritt zwar Reaktion ein, aber es macht sich auch sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, und aus dem

entstandenen Gemisch konnte ein einheitliches Oxydationsprodukt nicht erhalten werden.

6. Abspaltung der Phtalsäure aus dem Phtalimidoäthylmercaptal des Benzaldehyds.

6 g Mercaptal wurden in der schon früher beschriebenen Weise mit 10procentiger Kalilauge gekocht, die entstandene Phtalaminsäure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und mit der zehnfachen Menge 25procentiger Salzsäure 2 Stunden am Luftkühlrohr erhitzt. Trat schon beim Kochen mit Kalilauge der Geruch nach Benzaldehyd auf, so macht sich derselbe in noch viel stärkerem Maasse beim Erhitzen der Phtalaminsäure mit Salzsäure geltend, so dass, nach dem Abfiltrieren der beim Erkalten ausgeschiedenen Phtalsäure und Eindampfen des Filtrates, das Gewicht des kristallinisch erstarrten Rückstandes nur 0.9 g statt der berechneten 3.7 g betrug. Das so erhaltene salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkristallisiert und gab Kristalle vom Schmelzpunkt 195°, welche mit Kalilauge versetzt, die freie Base in Oeltröpfchen abschieden, die in Wasser nicht allzu löslich waren. Erst beim Erwärmen trat Amingeruch auf. Die Analyse des salzsauren Salzes lieferte die für das Chlorhydrat eines

Amidoäthylmercaptals des Benzaldehyds

$$C_6H_5CH\begin{matrix} S\,.\,C_2H_4NH_2 \\ 2HCl \\ S\,.\,C_2H_4NH_2 \end{matrix}$$

erforderlichen Werte.

I. 0.2973 g Substanz gaben 0.4572 g CO_2 und 0.1769 g H_2O.

II. 0.2258 g Substanz gaben bei 22° und 768 mm Barometerstand 18.4 ccm N.

III. 0.1689 g Substanz gaben 0.1525 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{20}N_2S_2Cl_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.90	41.94	—	—	pCt.
H	6.35	6.61	—	—	»
N	8.89	—	9.38	—	»
Cl	22.54	—	—	22.33	»

Ebenso wie die Aldehyde — nur etwas langsamer vereinigen sich auch Ketone [1]) unter Wasseraustritt mit Mercaptanen zu sogenannten »Mercaptolen«

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} S\,R' \\ S\,R' \end{matrix}$$

(R und R' bedeuten einwertige organische Reste).

Es war interessant, auch das Verhalten des Phtalimidoäthylmercaptans in dieser Beziehung kennen zu lernen. Ein Versuch mit dem einfachsten Keton der Fettreihe sollte darüber einigen Aufschluss geben.

7. Einwirkung von Aceton auf Phtalimidoäthylmercaptan.

10 g Mercaptan wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit dem Doppelten der berechneten Menge (etwa 3 g) Aceton versetzt. In das Gemisch leitete man trockenes Salzsäuregas, wobei sich die Flüssigkeit beträchtlich erwärmte. Binnen kurzem war die Condensation beendet, was daran erkannt wurde, dass ein Tropfen der Lösung mit Bleiacetat versetzt, nicht mehr die gelbe Fällung des Bleimercaptids gab. Nun wurde reichlich Alkohol hinzugesetzt, erkalten gelassen und der Kristallbrei abgesaugt. Die entstandene Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, löst sich aber leichter in Eisessig und kristallisiert daraus in kleinen Täfelchen vom Schmelzpunkt 141 — 143°. Sie erweist sich, wenn man nach

[1]) Baumann, Berichte XVIII, pag. 883.

dem Vorgange von Baumann das Vereinigungsprodukt von Mercaptan und Keton als »Mercaptol« bezeichnet, als

Phtalimidoäthylmercaptol des Acetons,

$$\begin{matrix} C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2S \\ C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2S \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

I. 0.2497 g Substanz gaben 0.5598 g CO_2 und 0.1129 g H_2O.

II. 0.2618 g Substanz gaben 14.5 ccm N bei 19° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_4S_2$	Gefunden I.	II.	
C	60.79	61.14	—	pCt.
H	4.85	5.02	—	»
N	6.17	—	6.45	»

8. Abspaltung der Phtalsäure aus dem Phtalimidoäthylmercaptol des Acetons.

Wie bei den früher angegebenen Versuchen wurde zuerst durch Kochen mit Kalilauge und Ansäuern der Lösung die Phtalaminsäure des Mercaptols als weisse, harzige, in der Kälte festere Masse ausgefällt und, da sie sich nicht umkristallisieren liess, direkt mit 25 procentiger Salzsäure behandelt. Nach 3-stündigem Kochen war alles bis auf wenige braune Klümpchen gelöst, und nach dem Erkalten schied sich reichlich Phtalsäure ab. Die von dieser abfiltrierte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen klaren Syrup, der nach kurzem Stehen im Exsiccator lange spiessige, äusserst hygroskopische Nadeln absetzte.

Die mit dem Körper angestellten Versuche ergaben nun, dass sich das salzsaure Salz der Acetonmercaptol-

base nicht gebildet hatte, dass vielmehr das Aceton vollständig abgespalten worden war, und die erhaltenen Kristalle lediglich aus salzsaurem Amidoäthylmercaptan bestanden. Die Spaltung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{matrix} HClNH_2C_2H_4S \\ HClNH_2C_2H_4S \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C(CH_3)_2 + H_2O = 2(HClNH_2C_2H_4SH) + CH_3COCH_3.$$

Dass hier wirklich salzsaures Amidomercaptan zurückgebildet worden ist, wurde durch folgende Beobachtungen bewiesen.

Das fragliche Salz, welches ebenso wie das von S. Gabriel[1]) dargestellte Amidoäthylmercaptanchlorhydrat enorme Hygroskopicität zeigte, besass den der letztgenannten Verbindung zukommenden Schmelzpunkt 70 bis 72°.

Ferner kennzeichnete sich der Körper dadurch als Mercaptan, dass er mit Quecksilberchlorid eine Fällung gab. Beim Versetzen einer Lösung des Körpers in verdünntem Alkohol mit Jod trat Entfärbung ein, und das Oxydationsprodukt gab ein gut kristallisierendes Pikrat, das sich durch seinen Schmelzpunkt (198°) mit dem Pikrat des salzsauren Salzes des Diamidodiäthyldisulfids (dem Oxydationsprodukt des Amidoäthylmercaptans) identisch erwies. Dass dem Amidomercaptan die genannten Reaktionen (weisse Fällung mit Quecksilberchlorid, Oxydationsfähigkeit zum Disulfid) wirklich zukommen, wurde durch gleichzeitig angestellte Versuche mit dem nach den Angaben von Gabriel dargestellten Körper festgestellt.

---

[1]) Gabriel, Berichte XXII, pag. 1117.

9. Einwirkung von Methylenchlorid auf Phtalimidoäthylmercaptannatrium.

Versucht man Benzophenon oder Acetophenon in derselben Weise wie Aceton mit Phtalimidoäthylmercaptan durch Einleiten von Salzsäuregas in das erwärmte Gemisch zu condensieren, so gelangt man nicht zum Ziel. Auch Formaldehyd, ebenso sein Polymeres, Trioxytrimethylen reagiert nicht mit Phtalimidoäthylmercaptan. Wohl aber tritt Reaktion ein, unter Bildung des Mercaptals, wenn man Methylenchlorid einwirken lässt auf eine Lösung von Phtalimidoäthylmercaptannatrium in absolutem Alkohol. Man gelangt auf dem angegebenen Wege zum Mercaptal des Formaldehyds, wenn man 10 g Mercaptan in 20 ccm absol. Alkohol löst, 22 ccm einer frisch bereiteten, 5 procentigen Natriumäthylatlösung und darauf 4 g (etwa das Doppelte der berechneten Menge) Methylenchlorid hinzusetzt und dann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kocht, bis die anfangs gelbe Flüssigkeit die sich bald durch ausgeschiedenes Kochsalz trübt, eine rein weisse Farbe angenommen hat. Nun wird mit 50 procentigem Alkohol versetzt, erkalten gelassen, und der entstandene voluminöse Kristallbrei durch Absaugen und Auswaschen von der Mutterlauge befreit. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man kleine farblose Kriställchen vom Schmelzpunkt 133 — 134°. Der entstandene Körper ist das

Phtalimidoäthylmercaptal des Formaldehyds

$$\begin{matrix} C_8H_4O_2:NCH_2\,.\,CH_2.S \\ C_8H_4O_2:NCH_2\,.\,CH_2.S \end{matrix}\!\!>\!CH_2.$$

Bei der Analyse lieferten:

I. 0.2554 g Substanz 0.5535 g CO_2 und 0.1017 g H_2O.
II. 0.2021 g Substanz gaben bei 13° und 757.2 mm Druck 11.4 ccm N.
III. 0.1655 g Substanz gaben 0.1800 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_4S_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	59.15	59.10	—	—	pCt.
H	4.23	4.42	—	—	»
N	6.57	—	6.66	—	»
S	15.02	—	—	14.95	»

10. Spaltung des Phtalimidoäthylmercaptals des Formaldehyds.

4 g des Mercaptals wurden mit dem zehnfachen Gewichte rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im Rohr eingeschlossen und fünf Stunden bei 180° erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte nach dem Erkalten nur wenig unveränderte Substanz; die salzsaure Lösung hinterliess nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Phtalsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade einen gelblich gefärbten Syrup, der nach einigem Verweilen im Exsiccator zu einem Kristallbrei gestand.

Durch Umkristallisiren aus 85 procentigem Alkohol wurden schwach gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt 186—187° erhalten. Sie sind als

salzsaures Amidoäthylmercaptal des Formaldehyds

$$\begin{matrix} NH_2 . CH_2 . CH_2 . S \\ NH_2 . CH_2 . CH_2 . S \end{matrix} > CH_2, 2\,HCl$$

anzusehen.

I. 0.1979 g Substanz gaben 0.1852 g CO_2 und 0.1197 g H_2O.

II. 0.1810 g Substanz gaben 0.2146 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{16}N_2S_2Cl_2$		Gefunden I.	II.	
C	25.10	25.52	—	pCt.
H	6.69	6.72	—	»
Cl	29.71	—	29.32	»

Die freie Base besitzt schwachen Amingeruch und ist in Wasser ziemlich löslich. Ihr salzsaures Salz giebt mit 1-procentiger Pikrinsäurelösung versetzt, eine Trübung, aus der sich erst nach kurzem Reiben der Gefässwandungen Kristalle absetzen, deren Schmelzpunkt bei 139—141° liegt.

Es sollen schliesslich noch einige Versuche beschrieben werden, die das β-Oxytrimethylendiphtalimid, welches zuerst im Jahre 1889 von S. Gabriel [1]) erhalten worden ist, zum Gegenstand haben. Dasselbe wird auf folgende Weise dargestellt: 37 g gut zerriebenes, trockenes Phtalimidkalium werden in einer Reibschale mit 15 g Dichlorhydrin innig durcheinandergerührt, die Masse in ein Kölbchen eingetragen und am Luftkühlrohr im Oelbad erhitzt. Nach einiger Zeit, wenn das Thermometer auf 130° cr. gestiegen ist, beginnt plötzlich eine lebhafte Reaktion, wobei sich die Masse verflüssigt. Der Kolben wird nun für einen Augenblick aus dem Oelbad genommen, gut durchgeschüttelt, und noch eine halbe Stunde bis auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolben im Mörser zerschlagen, der harte Kuchen pulverisiert und mit 150 ccm Eisessig einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Bald ist alles bis auf das in der Flüssigkeit suspendierte Chlorkalium gelöst. Man saugt heiss ab und wäscht mit Eisessig nach. Die rubinrot gefärbte klare Lösung setzt nach dem Erkalten Kristalle ab, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und, um beigemengtes Phtalimid zu lösen, mit sehr verdünnter Natronlauge verrieben wird. Der Brei wird wiederum auf ein Saugfilter gebracht, mit

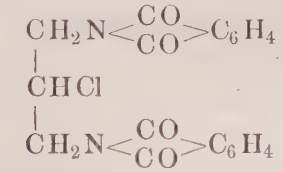
[1]) Berichte XXII, pag. 224.

Wasser ausgewaschen und im Dampfschrank getrocknet. Das so erhaltene β-Oxytrimethylendiphtalimid bildet blass rötlich gefärbte, verfilzte Nadeln, vom Schmelzpunkt 204° und lässt sich aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiren. Die Ausbeute beträgt 18 g. Versuche, durch Anwendung indifferenter Verdünnungsmittel bessere Ausbeuten zu erzielen, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

1. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Oxytrimethylendiphtalimid.

10 g der gut getrockneten Substanz werden fein pulverisiert und in 50 ccm Benzol eingetragen. Man erhitzt zum Sieden und giebt 7 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid hinzu. Es tritt momentan, unter Aufschäumen, Lösung ein. Gleich darauf kristallisiert aber das gebildete Produkt schon zum grössten Teil aus. Nun wird noch $^1/_4$ Stunde weiter erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt, zuerst mit Benzol und dann mit wässrigem Alkohol ausgewaschen. Durch Umkristallisieren aus cr. 70 ccm Eisessig erhält man bei langsamem Abkühlen grosse, schwach gefärbte, in derben Säulen anschiessende Kristalle, die bei 208—209° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen für das erwartete

β-Chlortrimethylendiphtalimid,



I. 0.2044 g Substanz gaben bei 19° und 750.5 mm Druck 13.6 ccm N.

II. 0.2048 g Substanz gaben 0.0802 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{19}H_{13}N_2O_4Cl_2$	Gefunden I.	II.
N	7.60	7.58	— pCt.
Cl	9.63	—	9.68 »

2. Spaltung des β-Chlortrimethylendiphtalimids.

7 g des Chlorides wurden durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 180—200° (etwa 4 Stunden) zerlegt. Die von der reichlich ausgeschiedenen Phtalsäure getrennte salzsaure Lösung hinterliess nach dem Eindampfen und Erkalten eine weisse, etwas hygroskopische Kristallmasse, aus welcher durch Auflösen in etwa 80 procentiger Essigsäure und Versetzen mit absolutem Alkohol glänzend weisse Kristallblättchen erhalten wurden. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Die Kristalle schmelzen bei 216° unter Aufschäumen, nachdem schon mehrere Grade vorher Bräunung eingetreten ist. Das so erhaltene

β-Chlortrimethylendiaminchlorhydrat

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ \dot{C}HCl \quad 2\,HCl \\ \dot{C}H_2NH_2 \end{matrix}$$

wurde der Analyse unterworfen:

I. 0.2102 g Substanz gaben 0.1554 g CO_2 und 0.1188 g H_2O.

II. 0.1153 g Substanz gaben 0.2979 g AgCl.

	Berechnet für $C_3H_{11}N_2Cl_3$	Gefunden I.	II.
C	19.83	20.16	— pCt.
H	6.06	6.28	— »
Cl	58.68	—	58.79 »

Die freie Base ist — als echtes Diamin — in Wasser ausserordentlich leicht löslich und kann aus dem salzsauren Salz nur durch ganz concentriertes Alkali als farbloses Oel abgeschieden werden. Das gut kristallisierende Chloroplatinat ist ziemlich leicht löslich und entsteht erst nach einiger Zeit beim Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrierten Lösung des salzsauren Salzes. Das Pikrat dagegen ist ziemlich schwer löslich; es kristallisiert in schönen Täfelchen oder Säulchen, welche bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab für 0.1731 g Substanz bei 17.5° und 764.4 mm Druck 29.6 ccm N.

Ber. für $C_{15}H_{15}N_3O_{14}Cl$	Gefunden
N 19.77	19.99 pCt.

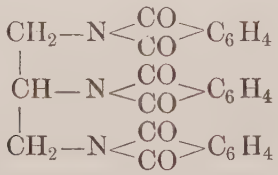
3. *Einwirkung von Phtalimidkalium auf β-Chlortrimethylendiphtalimid.*

Ein Triamin der Fettreihe ist noch nicht bekannt. Die Spaltung von Phtalimidverbindungen bietet ein vorzügliches Mittel zur Darstellung primärer Aminbasen. Da nun die Zerlegung des β-Chlortrimethylendiphtalimids durchaus glatt verläuft, so bot sich die Aussicht, wenn statt des Chlors noch eine Phtalimidogruppe in das Molekül eingeführt würde, nach Abspaltung der Phtalsäure zu einem Triamin zu gelangen.

Um zunächst die Triphtalimidverbindung darzustellen, wurden 10 g des β-Chlortrimethylendiphtalimids fein gepulvert, mit 5 g Phtalimidkalium innig gemischt und im Schwefelsäurebade bei 215—225° eine Stunde erhitzt. Bei 209° verflüssigt sich die Masse und wird nun mit einem Glasstabe tüchtig durchgerührt. Nach dem Erkalten zertrümmert man das Gefäss, pulvert die steinharte Masse in der Reibschale und verrührt mit

5procentiger Natronlauge, um Phtalimid zu lösen. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält halogenfreie Kristalle; in der Regel ist aber noch mehrfaches fraktioniertes Umkristallisieren, wobei nur das zuerst Ausgeschiedene verwertet wird, erforderlich, um ein reines Produkt von scharfem Schmelzpunkt zu bekommen. Die Ausbeute betrug im besten Fall 5 g. Die röthlich gefärbten Nadeln haben den Schmelzpunkt 226—227° und sind

Triphtalimidohydrin,



I. 0.2126 g Substanz gaben 0.5330 g CO_2 und 0.0744 g H_2O.

II. 0.2226 g Substanz gaben 0.5574 g CO_2 und 0.0745 g H_2O.

III. 0.1872 g Substanz gaben 0.4661 g CO_2 und 0.0634 g H_2O.

IV. 0.1913 g Substanz gaben bei 16° und 763.3 mm Druck 13.8 ccm N.

	Berechnet für $C_{27}H_{17}N_3O_6$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	67.64	68.37	68.29	67.91	—	pCt.
H	3.55	3.89	3.72	3.76	—	»
N	8.77	—	—	—	8.47	»

Es wurde nun versucht, aus der Triphtalimidoverbindung das Triamidohydrin zu gewinnen.

Durch stundenlanges Kochen mit wässriger Salzsäure, sowie durch Digestion mit 70 procentiger Essig-

säure, die mit Salzsäuregas gesättigt war (im Rohr bei 100°), gelang es, Phtalsäure aus der Verbindung abzuspalten. Die von den Kristallen abfiltrierte Lösung enthielt jedoch nicht das erwartete Triamin, sondern fast ausschliesslich Salmiak. Uebergiesst man die nach dem Verdunsten der Lösung verbleibende Kristallmasse mit Kalilauge, so tritt reichlich Ammoniak auf; daneben macht sich ein schwacher Geruch nach Pyridinbasen geltend.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Sommersemester 1891 und im Wintersemester 1891/92 im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Geheimrat Professor A. W. von Hofmann zu gedenken. Seine mir speciell bei Ausführung dieser Arbeit in so reichem Masse bewiesene gütige Teilnahme wird mir unvergesslich bleiben.

Gleichzeitig drängt es mich Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge und die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die er meinen Untersuchungen schenkte, herzlich zu danken.

Thesen.

I.

Die Reinigung des Trinkwassers grosser Städte geschieht am besten durch Sandfilter.

II.

Die Scheidung der Elemente in zwei Klassen ist nicht streng durchführbar.

III.

Die technische Verwertung des Chlormagnesiums ist als ein noch nicht zur Zufriedenheit gelöstes Problem anzusehen.

Vita.

Natus sum Fridericus Guilelmus Carolus Franciscus Michels die VII. mensis Maii anno h. s. LXIX in oppido quod Stassfurt appellatur, patre Friderico quem praematura morte mihi ereptum lugeo, matre Martha e gente Kullak. Fidei addictus sum evangelicae. Patre mortuo, cum matre Berolinum transgressus, primordiis litterarum in gymnasiis Fridericiano et Ascanico imbutus sum. Deinde, inter discipulos gymnasii regii Joachimici sum receptus, quod cum per septem annos atque sex menses frequentassem, maturitatis testimonium adeptus, reliqui.

Postea per quinque semestria in universitate Friburgensi et polytechnico Turicensi versatus, universitati Berolinensi inscriptus sum, ubi duos per annos litteras colui.

Studiis me dedidi cum aliis tum chemicis, physicis, philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Barbieri, Baumann, Baumgartner, Constam, Cramer, Dilthey, Escher, Ebbinghaus, Feist, Frey, Freund, Fritz, Gabriel, Hantzsch, Heumann, de Hofmann, Kenngott, Kundt, Lunge, Reissert, Roth, Schnebeli, Schröter, Schoch, Stein, Tiemann, Treadwell, Warburg, Weisman.

Quibus omnibus viris optime de me meritis, imprimis A. W. de Hofmann liberalissimo praeceptori, cuius morte summo dolore sum affectus, professoribus S. Gabriel, A. Hantzsch, G. Lunge, F. Tiemann gratias ago semperque habebo maximas.